

# Eliminación de la refractariedad de una mena de oro en matriz de arsenopirita mediante sulfato férrico<sup>(\*)</sup>

N. Iglesias (\*), I. Palencia (\*) y F. Carranza (\*)

**Resumen** Se estudia la eliminación de la refractariedad de una mena de oro en matriz de arsenopirita. Se prepararon concentrados de flotación que se lixiviaron con sulfato férrico. Se comprueba que la capa de azufre elemental, depositada sobre la superficie del mineral durante la lixiviación férrica, no influye significativamente en la velocidad de la reacción. La adición de  $\text{Ag}^+$  ejerce un efecto catalítico positivo sobre la reacción de lixiviación. El tratamiento mediante lixiviación férrica catalizada con  $\text{Ag}^+$  elimina la refractariedad del concentrado de arsenopirita.

Palabras clave: Mena de oro. Refractariedad. Arsenopirita. Catión plata. Sulfato férrico.

## Removal of the Refractory Nature of a Gold Bearing Ore in Arsenopyrite Matrix by Ferric Sulphate

**Abstract** The removal of the refractory nature of a gold bearing ore in arsenopyrite matrix is studied. Flotation concentrates were prepared and leached in ferric sulphate. It is established that the sulphur layer deposited on the mineral surface during the ferric leaching does not exert a significant influence on the rate of the reaction. The  $\text{Ag}^+$  addition exerts a positive catalytic effect on the rate of the leaching. The ferric leaching treatment with  $\text{Ag}^+$  as a catalyst eliminates the refractory nature of the arsenopyrite concentrate.

Keywords: Gold bearing ores. Refractoriness. Arsenopyrite. Silver ion. Ferric sulphate.

## 1. INTRODUCCION

El agotamiento de las reservas convencionales de oro y plata ha hecho que aumente considerablemente la investigación en los campos de exploración y metalurgia de estos metales. Así, masas minerales cuya explotación y procesamiento fueron en un tiempo rechazadas, han pasado hoy a tener interés desde el punto de vista económico.

Una mena refractaria de oro es aquella cuyo nivel de extracción de este metal por el proceso convencional de cianuración no supera el 80 %, incluso después de una fina molienda, lo que no permite la recuperación económica de este metal (1).

Uno de los casos más frecuentes en la naturaleza es cuando el oro se encuentra ocluido o finamente diseminado en una matriz de sulfuros, generalmente pirita y/o arsenopirita (2). En estos casos, ni siquiera una molienda muy fina hace posible la liberación del metal para su cianuración. Esta refractariedad de naturaleza física o primaria (3), se debe a la imposibilidad de acceso de los iones cianuro a las partículas submicroscópicas de oro que están en el interior de la red cristalina de los sulfuros.

Aun en casos en los que se podría aplicar una fina molienda, existe un problema adicional: la presencia de sulfuros que se descomponen, originando especies que consumen cianuro, o compuestos de azufre que promueven la precipitación del oro ya disuelto, siendo el resultado global un elevado consumo de cianuro y de álcali, y una baja recuperación del metal (4). En estos casos, y también cuando existen especies en el mineral

(\*) Trabajo recibido el día 27 de enero de 1992.

(\*) Dpto. de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 41012-Sevilla.

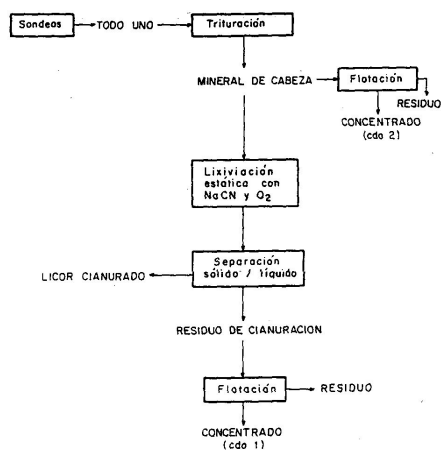


FIG. 1.— Origen y tratamiento previo de las muestras.

dos concentrados de flotación. Mediante difracción de rayos X, se han identificado tres especies minerales fundamentales: arsenopirita, pirita y sílice, lo que confirma el análisis químico y justifica la naturaleza refractaria de este material.

## 2.2. Técnica de flotación

Para realizar las pruebas de flotación se utilizó una máquina Denver del tipo de subaireación. Básicamente, la máquina está constituida por una celda de sección rectangular y provista de hélice o rotor y de parte estacionaria o estator.

El mineral a concentrar se molió hasta un tamaño de partícula menor de 100  $\mu\text{m}$  y se acondicionó en la misma celda durante 10 min con amil-xantato-potásico como colector y MIBC (metil-isobutil-carbinol) como espumante. Seguidamente, se accionó el sistema de aireación y se fue retirando la espuma producida hasta que ésta salió limpia (sin sulfuros).

TABLA I.— Composición química de las muestras

Elemento	Mineral de cabeza	cdo1	cdo2
Au, ppm	2,0	20,0	24,2
Ag, ppm	7,5	25,1	90,2
As, %	0,4	12,0	8,4
Fe %	2,1	15,8	12,5
S, %	0,5	10,3	7,0

## 2.3. Técnicas de lixiviación con sulfato férrico

Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de 1 litro de capacidad, de forma cilíndrica y fondo semiesférico, y provisto de una tapa con bocas para la toma de muestras, para la adición de reactivos y para realizar los controles necesarios. Para trabajar en condiciones isoterms, se sumergió el reactor en un baño provisto de un termostato.

Se realizaron pruebas de lixiviación de 1 h de duración con 0,5 litros de soluciones de sulfato férrico, en reactores de 1 litro de capacidad con agitación mecánica, a 80 °C de temperatura y pH = 1,25 ajustado con ácido sulfúrico y una densidad de pulpa,  $D_p$ , del 4 u 8 %. Para la simulación de un proceso semicontinuo se realizaron pruebas en etapas. En estas pruebas, a intervalos regulares de tiempo, se retira del reactor un volumen de licor de lixiviación que se repone con sulfato férrico de concentración igual a la inicial. Este proceso se repite  $n$  menos 1 veces para pruebas de  $n$  etapas. Para redissolver los posibles precipitados de arseniato férrico formados, se realizó un lavado con ácido sulfúrico 2 N.

## 2.4. Técnicas de cianuración

Para este tipo de pruebas se utilizó el mismo reactor que en las de lixiviación férrica, al que se conectó una bomba de membrana para el suministro de aire ( $\text{O}_2$ ).

En el proceso operativo se distinguen dos etapas: la preaireación, etapa de 4 h de duración que consiste en un primer tratamiento con oxígeno para la desactivación de agentes cianídicos, consumidores del ion cianuro, y la de lixiviación con oxígeno y cianuro sódico, como etapa de oxidación y complejación del oro.

## 2.5. Análisis y control

El pH se controló con un pH-metro marca WTW, calibrado con patrones comerciales.

La concentración de Fe(II) se midió mediante valoración con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,05 N en una autobureta modelo ABU 80 de la firma Radiometer Copenhagen.

Con una etapa previa de lixiviación para eliminar el alto contenido de azufre presente, el análisis de oro se realizó según el método de ensayo al fuego, que consta de una fusión a 900 °C seguida de una copelación a 1.000 °C y un ataque del régulo de oro con ácido nítrico y lectura de la concentración por espectrofotometría de absorción atómica.

El hierro total y el arsénico se analizaron mediante digestión química y posterior lectura en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 2380.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla II se muestran los rendimientos en las pruebas de flotación del mineral todo-uno y del lixiviado. Se observa que en ambos casos se alcanzan unas recuperaciones elevadas, lo que confirma una total relación Au/sulfuros

Con objeto de recuperar el oro que contiene el cdo1, se realizó una prueba estándar de cianuración dinámica, con un 10 % de densidad de pulpa, 4 h de preaireación, pH = 12,5 y 1.000 g/t de NaCN. El resultado obtenido, un 54 % de extracción con una ley en el licor de 1,1 ppm, pone de manifiesto el comportamiento refractario de este concentrado, resultado que no puede extrañar si se tiene en cuenta su procedencia: un mineral lixiviado en columna y posteriormente concentrado por flotación.

En las pruebas de lixiviación férrica se estudiaron como variables iniciales la concentración inicial de agente lixivante y el número de etapas.

En la tabla III se muestran los resultados obtenidos en pruebas de lixiviación de cuatro etapas a diferentes concentraciones iniciales de férrico.

Se observa que se alcanzan bajos niveles de oxidación de arsenopirita, independientemente del número de etapas y de la concentración inicial de férrico. En la figura 2 se representa la evolución del porcentaje de extracción de arsénico con el tiempo, que es medida directa del porcentaje de oxidación de la arsenopirita, para distintas concentraciones iniciales de Fe(III). Puede observarse que la cinética del proceso es prácticamente independiente de la concentración de Fe(III), y que el aumento del número de etapas de 1 a 4 no ha supuesto una mejora significativa en la extracción de arsénico al cabo de 1 h de lixiviación.

En el proceso de oxidación química de los sulfuros metálicos con sulfato férrico se produce

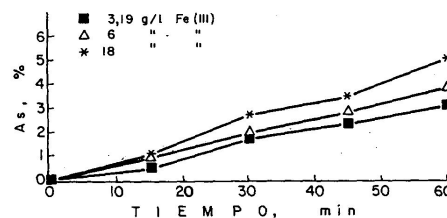


FIG. 2.— Influencia de la [Fe(III)] inicial. Prueba de 4 etapas,  $D_p = 8 \%$ .

TABLA II.— Resultados obtenidos en las pruebas de flotación por espumas

Au	Cabeza		Concentrado			Residuo	
	Ley, ppm	Peso, %	Ley, ppm	Peso, %	Recup., %	Ley, ppm	Peso, %
Todo-uno (cdo2)	2,0	100	30,0	6	90	0,2	94
Lixiviado	0,3	100	20,4	1	82	0,05	99

TABLA III.— Condiciones experimentales y resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación en cuatro etapas con sulfato férrico a diferentes concentraciones iniciales de agente lixivante

[Fe(III)], g/l	Extracción, %							
	As				Fe			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
3,2	0,47	1,68	2,31	3,10	3,98	8,75	14,14	23,10
6,0	1,08	2,04	2,92	4,21	4,91	6,47	7,09	13,56
18,0	1,08	2,71	3,45	5,03	3,91	6,50	17,80	30,08

Condiciones experimentales:  $D_p = 8 \%$ ;  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 1,25$ . 4 etapas de 15 min. Lavado con 250 ml de HCl.

S(0) que se deposita sobre el residuo lixiviado. Para conocer si esta capa de azufre tiene alguna influencia en el proceso de lixiviación de la arsenopirita, se realizaron dos pruebas: a un residuo de lixiviación férrica se le extrajo el azufre elemental que contenía y se volvió a lixiviar con sulfato férrico fresco; esto mismo se hizo con un residuo de lixiviación al que no se extrajo el azufre. En la figura 3 se observa la evolución de [Fe(II)] para las lixiviaciones de los residuos con y sin extracción de azufre. De la comparación de estas dos pruebas se deduce que la influencia de la capa de azufre no es significativa.

Con intención de mejorar la cinética del proceso, se ha estudiado el efecto catalítico del catión plata en la lixiviación férrica de la arsenopirita. En la figura 4 se muestra el arsénico extraído al cabo de 1 h de lixiviación para distintas concentraciones de plata. En el intervalo estudiado se observa un incremento de la disolución de arsénico cuando aumenta la cantidad de plata, hasta un valor de 5,5 mg de Ag/g de concentrado. Las figuras 5 y 6 muestran la influencia de la concentración inicial de Fe(III) y la del número de etapas de

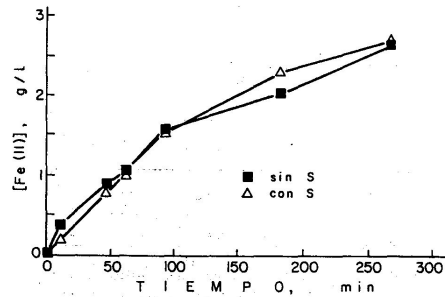


FIG. 3.— Influencia de la capa de azufre. [Fe(III)] = 10 g/litro.

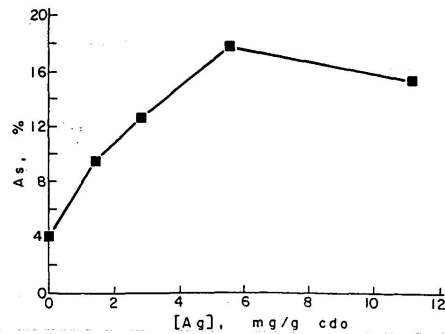


FIG. 4.— Influencia de la cantidad de plata añadida.

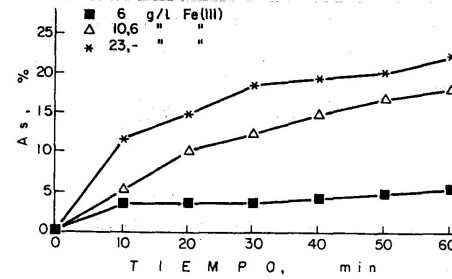


FIG. 5.— Influencia de la [Fe(III)] inicial en pruebas con 5,5 mg Ag/g cdo.

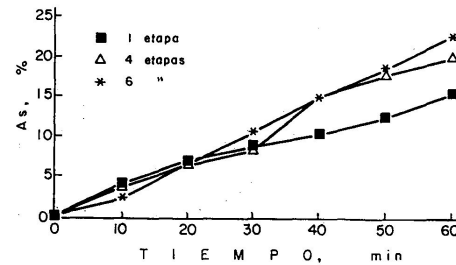


FIG. 6.— Influencia del número de etapas. Pruebas con Ag<sup>+</sup> Dp = 4 %.

etapas de la lixiviación catalizada con plata. Se comprueba que el porcentaje de arsénico extraído aumenta a medida que aumenta la concentración de Fe(III), y que, aunque se obtienen mejores resultados cuando se trabaja en etapas, la mejoría no es importante como para justificar más de una etapa.

Dado que los resultados obtenidos en la lixiviación del cdo1 en presencia de plata son aún bajos, se sospechó que la propia naturaleza de la muestra, un residuo de cianuración concentrado por flotación, podría ser la causa de su resistencia a la lixiviación. Para comprobarlo se han realizado pruebas con el cdo2 (no cianurado). En las figuras 7 y 8 se observa que, tanto para 1 como para 4 etapas, se consiguen mejores resultados para el cdo2. Hay que destacar la marcada influencia del número de etapas en el concentrado no cianurado. Mientras que en el cdo1 el paso de 1 a 4 etapas supone una mejora en la extracción de arsénico del 17,75 al 23,69 %, en el cdo2 la diferencia casi se duplica, pasándose del 23,8 al 39,41 %.

Con objeto de verificar la eficacia del pretratamiento se procedió a la recuperación del oro del residuo de lixiviación mediante un proceso de cianuración estándar con cianuro sódico. En la

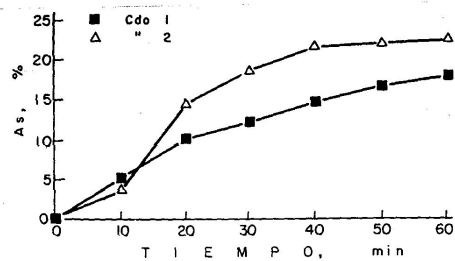


FIG. 7.— Comportamiento de las muestras. [Fe(III)] = 10 g/litro. 5,5 mg Ag/g cdo. Dp = 4 %.

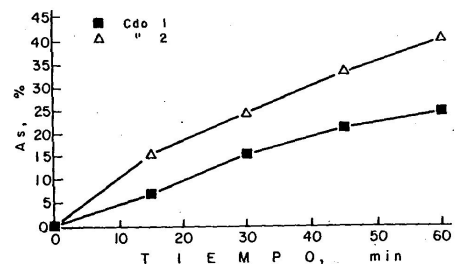


FIG. 8.— Comportamiento de las muestras. [Fe(III)] = 10 g/litro. 5,5 mg Ag/g cdo. Dp = 4 %. 4 etapas.

tabla IV se recogen las condiciones experimentales y los resultados obtenidos. A pesar de que el sulfato férrico sólo ha lixiviado parcialmente a la arsenopirita, la extracción de oro ha aumentado considerablemente. Como se muestra esquemáticamente en la figura 9, se ha pasado del 26 % de recuperación de oro del mineral de cabeza en

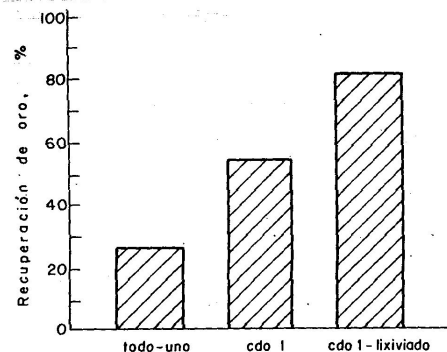


FIG. 9.— Recuperación de oro según el tratamiento.

pruebas de lixiviación estática en columnas y del 54 % de extracción en el cdo1 en pruebas de cianuración dinámica en pulpa, al 81 % de recuperación de oro en el cdo1 después del pretratamiento con sulfato férrico.

#### 4. CONCLUSIONES

Como conclusiones más relevantes de este trabajo se pueden establecer:

- El concentrado de arsenopirita que previamente se ha cianurado y flotado, cdo1, se comporta como refractario a la extracción de oro por cianuración, alcanzándose sólo un 54 % de extracción en 24 h.
- El pretratamiento del cdo1 mediante lixiviación con sulfato férrico consigue un 6 % de extrac-

TABLA IV.— Condiciones experimentales y resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación con cianuro sódico

Dp, %	Tiempo de preaireación, h	Tiempo de lixiviación, h	pH inicial	[NaCN] inicial, ppm
10	4	24	12,5 (ajustado con NaOH al 5 %)	1.200
Resultados				
pH	[Au] en el licor, ppm	Extracción de Au, %		
10,5	1,33	81,1		

ción de arsénico en 1 h en las mejores condiciones.

- El azufre elemental que se forma sobre la superficie del mineral durante la lixiviación férrica no ejerce influencia significativa sobre la velocidad de reacción.
- El catión plata ejerce un efecto catalítico positivo en la reacción de lixiviación del concentrado con sulfato férrico, aumentando la extracción de arsénico con la concentración inicial de ion férrico en estas condiciones.
- El tratamiento mediante lixiviación férrica en presencia de plata como catalizador, elimina la refractariedad del concentrado de arsenopirita con respecto a la extracción de oro.

#### Agradecimiento

Los autores de este trabajo agradecen a Riotinto Minera, S.A. el suministro de las muestras de mineral, y a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología la concesión del proyecto núm. BIO890342.

#### REFERENCIAS

- (1) W. J. GUAY. Proceedings from the 110th AIME Meet on Gold and Silver Leaching, Recovery and Economy Vol. III. Chicago, 1981: 22-26.
- (2) K. J. HENLEY. *Miner. Sci. Eng.*, 7, 1975: 289-312.
- (3) M. C. JHA. *Miner. Process Extr. Metall. Rev.*, 3, 1981: 331-352.
- (4) E. DÍAZ, F. CARRANZA, R. ROMERO, *Rev. Metal (Madrid)*, 24 (6), 1988: 391-401.
- (5) R. L. PAUL. *J. Electroanal. Chem.*, 168, 1984: 147-161.
- (6) A. J. BROWN. First International Symposium of Precious Metals Recovery. Nevada, 10, 1984.
- (7) E. H. SMITH. *Miner. Eng.*, 38 (10), 1986: 971-979.
- (8) B. J. SCHEINER, R. E. LINDSTROM y T. A. HENRIE. *J. Met.*, 33, 1971: 37-40.
- (9) S. J. ROBERTS. *Can. Min. J.*, 97 (7), 1976: 54-56.
- (10) A. KONTOPOULOS y M. STEFANAKIS. Precious Metals'89. *Miner. Met. and Mat. Soc.*, 1989.
- (11) H. A. SILL. Patente EE.UU. 2, 951, 741, 1960.
- (12) P. BHAKTA *et. al.* S.M.E. Annual Meeting. Las Vegas. CA.
- (13) S. R. HUTCHINS, J. A. BRIERLEY y C. L. BRIERLEY. *Process Mineral.*, 1987: 53-66.
- (14) F. CARRANZA, N. IGLESIAS, R. ROMERO e I. PALENCIA. IX International Symposium of Biohydrometallurgy'91. Troia (Portugal), 1991.